

PAT-NO: JP407324198A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 07324198 A

TITLE: CLEANING COMPOSITION AND METHOD FOR
CLEANING SEMICONDUCTOR SUBSTRATE USING THE SAME

PUBN-DATE: December 12, 1995

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

SAKO, NAOKI

WATANABE, MASAYUKI

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

MITSUBISHI CHEM CORP

COUNTRY

N/A

APPL-NO: JP07069856

APPL-DATE: March 28, 1995

INT-CL (IPC): C11D007/08, C11D007/10 , H01L021/304 ,
H01L021/308

ABSTRACT:

PURPOSE: To obtain a safe cleaning compsn. which exerts a high cleaning power due to the effects of a fluorine compd. on a metallic stain and does not cause any degradation in electrical characteristics by incorporating an electrolytic ionic water and a fluorine compd. into the compsn.

CONSTITUTION: A cleaning compsn. contains an electrolytic ionic water obtd. by electrolyzing water [an acidic water having a strong oxidizing power and formed on an anode side or an alkaline water having a strong reducing power and formed on a cathode side, the acidic or alkaline water being formed by installing a porous partition film at the center of a water vessel filled with water, immersing the electrodes in both sides of the partition, and applying a voltage (usually 2-10V) to conduct electrolysis] and a fluorine compd. (e.g. a mixture contg. 0.00001-10wt.% hydrofluoric acid and 1--4wt.% ammonium fluoride). Pref. the amt. of the fluorine compd. added is about 0.1-50wt.% of the compsn. The electrolytic ionic water exerts a very strong cleaning power on a metallic stain in the presence of the fluorine compd., does not cause any degradation in electrical characteristics, is safe, and enables a remarkable cost reduction in waste water treatment.

COPYRIGHT: (C)1995,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-324198

(43) 公開日 平成7年(1995)12月12日

(51) IntCl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 1 1 D 7/08				
7/10				
H 0 1 L 21/304	3 4 1 L			
21/308	G			

審査請求 未請求 請求項の数5 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平7-69856

(22) 出願日 平成7年(1995)3月28日

(31) 優先権主張番号 特願平6-68619

(32) 優先日 平6(1994)4月6日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000005968

三菱化学株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

(72) 発明者 迫 直樹

北九州市八幡西区黒崎城石1番1号 三菱化学株式会社黒崎事業所内

(72) 発明者 渡辺 真之

神奈川県横浜市青葉区鶴志田町1000番地
三菱化学株式会社横浜総合研究所内

(74) 代理人 弁理士 長谷川 曉司

(54) 【発明の名称】 洗浄組成物及びそれを用いた半導体基板の洗浄方法

(57) 【要約】

【構成】 水を電気分解してなる電解イオン水とフッ素化合物（例えば、フッ酸およびフッ化アンモニウムのうちから選ばれる少なくとも一種）とを含有することを特徴とする洗浄組成物及び該洗浄組成物を用いる半導体基板の洗浄方法。

【効果】 フッ素化合物の効果により金属汚染に対して非常に良好な洗浄力を発揮するため、電気特性の劣化を引き起こすことがない。また、安全でかつ、廃水処理コストも大幅に低減できる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 水を電気分解してなる電解イオン水とフッ素化合物とを含有することを特徴とする洗浄組成物。

【請求項2】 フッ素化合物が、フッ酸およびフッ化アンモニウムのうちから選ばれる少なくとも一種である請求項1に記載の洗浄組成物。

【請求項3】 フッ素化合物が、フッ酸およびフッ化アンモニウムからなる混合物である請求項1に記載の洗浄組成物。

【請求項4】 フッ酸を0.00001～10重量%、フッ化アンモニウムを1～40%含有する請求項3に記載の洗浄組成物。

【請求項5】 請求項1～4のいずれか1つに記載の洗浄組成物を用いて洗浄することを特徴とする半導体基板の洗浄方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、電解イオン水とフッ素化合物からなる洗浄組成物と、それを用いた半導体基板の洗浄方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】集積回路等に代表される微細加工技術は近年益々その加工精度を向上させており、ダイナミックランダムアクセスメモリー（DRAM）を例にとれば、現在では、デザインルールとしてサブミクロンの加工技術が大量生産レベルの技術として確立されている。

【0003】こういった微細パターンにおいては、ウエハ上に存在する汚染が加工精度ひいては歩留まりに重大な悪影響を及ぼすため、エッチングや、イオン注入等の各工程では硫酸、塩酸、アンモニア、過酸化水素等の洗浄剤を用いて、こうした汚染を除去して使用するのが通例である。上記集積回路の集積度が向上するに伴いパターンの微細化、凹凸の複雑化も相まって洗浄工程に要求される汚染の除去レベルに対してもより厳しい要求がなされてきている。

【0004】硫酸、塩酸に代表される酸、また、アンモニアに代表されるアルカリ性洗浄液は、通常高温で利用されるため、洗浄効果は高いが、薬液の危険性、腐食性等により洗浄装置に及ぼす負担が大きい。また、洗浄後の廃液処理にも莫大なコストが掛かるという問題点がある。

【0005】これらの問題を解決するため、水を電気分解してなる電解イオン水を用いて、半導体基板を洗浄する方法が提案されている。この方法によれば、陽極側の酸化性の強い酸性水と、陰極側の還元性の強いアルカリ性水の使い分けによりウエハ上の汚染が洗浄される。また、処理温度も50～70℃と比較的低温で扱いやすい。

【0006】しかしながら、これらのものを使用して洗浄しても、洗浄力が未だ不十分で汚染が残留するため、

半導体の電気特性を劣化させ、ひいては歩留まりの低下につながるという問題点がある。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、前記の背景に鑑み、既に提案されている電解イオン水の特性を改良し、低温で半導体基板上の汚染を完全に除去できて電気特性の劣化を引き起こすこともなく、かつ安全で廃液処理も容易な洗浄組成物とそれを用いた半導体基板の洗浄方法を提供することにある。

10 【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上述の如き課題を解決するために種々検討を重ねた結果、水を電気分解してなる電解イオン水とフッ素化合物とからなる洗浄組成物を用いて洗浄した場合、汚染がほぼ完全に除去され、電気特性の劣化が起きないことを見い出して本発明に到達した。

20 【0009】以下、本発明を詳細に説明する。本発明における電解イオン水とは、水槽に水を満たし、その中央に多孔質の膜状の隔壁を設置して、両側に電極を浸して電圧をかけ、電気分解を行い、陽極側に生成する酸化力の強い酸性水もしくは陰極側に生成する還元力の強いアルカリ性水を抜き出して用いるものである。

【0010】電極としては、金属の溶出の少ない白金等の貴金属電極が用いられるが、その他高純度炭素電極を用いてもよい。電気分解に際して、電圧は通常、2～10Vで行なわれ、また、分解時間は適当な時間行なわれるが、好ましくは0.5～2時間である。上記時間より短すぎると電解が十分でなく、長すぎても効果が上がらず意味がない。

30 【0011】また、水の比抵抗が大きく、電流が十分に流れない場合には、水に支持電解質を添加する。本発明の好ましい態様の一つとして、超純水に支持電解質を添加する方法が挙げられる。支持電解質としては電離度の高いものを選ばれる。また、金属イオンを含む電解質は、支持電解質の金属イオンが汚染源となることもあるので好ましくない。支持電解質の具体的な例として、硝酸アンモニウム、塩化アンモニウム、酢酸アンモニウム等が挙げられ、特に塩化アンモニウムが好ましい。支持電解質の添加量は、通常、1～5mmol/lである。

40 【0012】本発明で用いられるフッ素化合物とは、半導体基板に通常用いられるシリコンの酸化物を分解する活性種となり得るものであり、このようなフッ素化合物としては、例えばフッ酸、フッ化アンモニウム等が挙げられ、これらのうち少なくとも一種を用いるのが好ましい。最も好ましいのは、フッ酸とフッ化アンモニウムを併用することである。

【0013】添加するフッ素化合物の量は、特に限定はないが、洗浄組成物全体に対し、0.1～50重量%程度が好ましい。また、フッ素化合物としてフッ酸を添加する場合は、フッ酸濃度としては適当量が用いられる

が、好ましくは0.00001~10重量%であり、より好ましくは0.0001~5重量%である。一方、フッ化アンモニウムを添加する場合は、フッ化アンモニウム濃度としては適当量が用いられるが、好ましくは1~40重量%である。自然酸化膜を除去したい洗浄プロセスではフッ酸濃度として通常0.1重量%以上の洗浄液が好適に用いられ、一方、酸化膜パターンを形成した後の洗浄プロセスではサイドエッチングを防止するために、又、自然酸化膜を除去した後のリンスプロセスでは自然酸化膜の成長を防ぐ最低濃度として、それぞれフッ酸濃度として通常0.1重量%以下の低濃度の洗浄液が好適に用いられる。また、廃液処理、環境保護という面から、可能な限り低濃度で使用するのが好ましいのは言うまでもない。

【0014】なお、本発明において、電解イオン水、フッ酸、フッ化アンモニウムは半導体製造工程での使用に供するものであるから、高純度のものが使用される。本発明の洗浄組成物は、上述した電解イオン水にフッ素化合物を添加することにより得られる。ここでフッ素化合物を添加する時期は電気分解の前後どちらでも良いが、電気分解の前に超純水に添加し、その後電気分解すると、フッ素化合物自身が電解質として働くため、より好ましい。

【0015】また、本発明の洗浄組成物により、大量もしくは非常に取れにくい汚染を洗浄しようとする場合には、周知の支持電解質を添加した後で電気分解を行った方がより好ましく、このような電解質としては例えば塩化アンモニウム、硝酸アンモニウム、酢酸アンモニウム等が挙げられる。

【0016】なお、本発明の洗浄組成物が良好な効果を発揮する原因については、未だ明らかではないが、従来の電解イオン水では最表面に付着した金属汚染は洗浄されるが、表面の酸化膜中に取り込まれたFe、Cu等の内部汚染が洗浄できなかったのに対して、本発明の洗浄組成物においては、シリコン表面の酸化膜を分解する能力を有するためにこのような内部汚染をも洗浄し得るため、優れた洗浄効果を発揮するものと推定される。

【0017】また、本発明においては、さらに界面活性剤を添加してもよい。このような界面活性剤としては、例えばアニオン系界面活性剤、ノニオン系界面活性剤、カチオン系界面活性剤等が挙げられ、具体例としては、アルキルベンゼンスルホン酸アンモニウム塩、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル等が挙げられる。添加量としては、適当量が用いられるが、好ましくは、0.01~1重量%である。界面活性剤の添加によって、汚染除去能力は保ったまま、基板表面のマイクロラフネスが低減される効果がある。

【0018】本発明の洗浄組成物は、半導体基板の洗浄に好適であるが、本発明における半導体基板の洗浄方法としては、洗浄液による湿式洗浄であり、液を直接半導

体基板に接触させる方法が用いられる。このような洗浄方法としては、洗浄槽に洗浄液を満たして半導体基板を浸漬させるディップ式クリーニング、半導体基板に液を噴霧して洗浄するスプレー式クリーニング、半導体基板上に洗浄液を滴下して高速回転させるスピン式クリーニング等が挙げられる。本発明においては、上記洗浄方法のうち適当なものが用いられるが、好ましくは洗浄槽に洗浄液を満たして半導体基板を浸漬させるディップ式クリーニングが用いられる。

【0019】また、洗浄液の温度としては、適当な温度に設定されるが、通常は10~80℃の範囲であり、加温洗浄液として用いる場合には、好ましくは、30~80℃であり、より好ましくは50~70℃である。上記温度より低すぎると洗浄効果が十分でなく、高すぎると洗浄液が揮散してしまうので好ましくない。

【0020】洗浄時間についても、適当な時間洗浄されるが、好ましくは、3~20分であり、より好ましくは5~15分である。上記時間より短すぎると洗浄効果が十分でなく、長すぎるとスループットが悪くなるだけで、洗浄効果は上がりすぎない。また、洗浄の際には、物理力による洗浄方法と併用させてもよい。このような物理力による洗浄方法としては、例えば、超音波洗浄、洗浄ブラシを用いた機械的洗浄等が挙げられる。

【0021】

【実施例】次に実施例を用いて、本発明の具体的態様を説明するが、本発明はその要旨を越えない限り以下の実施例により何ら限定されるものではない。

(実施例-1~3および比較例-1~4) 超純水に表-1に示した割合で、フッ酸およびフッ化アンモニウムを添加し、白金電極を用いて5Vの電圧で2時間電気分解した後、酸性水を抜き出し、洗浄組成物を調製した。

【0022】

【表1】

表-1

	HF (重量%)	NH ₄ F (重量%)	電気分解
A	1	0	あり
B	0	10	あり
C	1	10	あり
D	0	0	あり
E	1	0	なし
F	1	10	なし

【0023】次いで該洗浄組成物を洗浄槽中に満たし、65℃に加熱したところへ汚染させた半導体基板を10分間浸漬し、純水で5分間リンスした後、乾燥させ、表面の金属をフッ酸と過酸化水素の混合液で回収してフレイムレス原子吸光法で金属量を測定し、表面濃度に換算した。尚、洗浄に用いる半導体基板としては、5インチ

5

ウエハを用い、金属としてFe、Cuで汚染させたものを用意した。

【0024】また比較例として、超純水にフッ酸およびフッ化アンモニウムを添加しただけで電気分解を行わなかった洗浄液及びフッ酸及びフッ化アンモニウムを添加していない電解イオン水でも同様の洗浄を行なった。表-2に実験結果と洗浄前の汚染量を示す。尚、実施例-3については、洗浄組成物を加熱せずに20℃で洗浄を行った場合も、実施例-3と同様の効果を発揮した。

【0025】

【表2】

表-2

	洗浄液		残留金属量 ($\times 10^3 \text{ atom/cm}^2$)	
			Fe	Cu
実施例-1	A	酸性水	<4	<3
実施例-2	B	酸性水	<4	<3
実施例-3	C	酸性水	<4	<3
比較例-1	D	酸性水	10000	200
比較例-2	E F		<4	8000
比較例-3			<4	6000
比較例-4	洗浄前		100000	20000

10

20

*

表-3

	HF (重量%)	NH ₄ F (重量%)	NH ₄ Cl (重量%)	電気分解
G	1	0	0.015	あり
H	0	10	0.015	あり
I	1	10	0.015	あり
J	0	0	0.015	あり
K	1	0	0.015	なし
L	1	10	0.015	なし
M	0.0001	0	0.015	あり
N	0.0001	10	0.015	あり

【0028】次いで、該洗浄組成物を洗浄槽中に満たし、65℃に加熱したところへ汚染ウエハを10分間浸漬し、純水で5分間リンスした後、乾燥させ、表面の金属をフッ酸と過酸化水素の混合液で回収してフレイムレス原子吸光法で金属量を測定し、表面濃度に換算した。また、実施例-1～3で用いた洗浄液でも同様の洗浄評価を行った。尚、洗浄に用いる半導体基板としては、5インチウエハを用い、実施例-1～3より大量にFe、Cuで汚染させたものを用意した。

【0029】また比較例として、超純水にフッ酸、フッ化アンモニウムおよび塩化アンモニウムを添加しただけで電気分解を行わなかった洗浄液及びフッ酸、フッ化アンモニウム、及び塩化アンモニウムを添加していない電解イオン水でも同様の洗浄を行なった。表-4に実験※50

*【0026】(実施例-4～11及び比較例5～8)超純水に対し、表-3に示した割合で、フッ酸、フッ化アンモニウムおよび塩化アンモニウムを添加し、白金電極を用いて5Vの電圧で2時間電気分解した後、酸性水を抜き出し、洗浄組成物を調製した。

【0027】

【表3】

※結果と洗浄前の汚染量を示す。尚、実施例-6については、洗浄組成物を加熱せずに20℃で洗浄を行った場合も、実施例-6と同様の効果を発揮した。

【0030】

【表4】

7
表-4

	洗浄液		残留金属量 ($\times 10^4 \text{ atom/cm}^2$)	
			Fe	Cu
実施例-4	G	酸性水	<4	<3
実施例-5	H	酸性水	<4	<3
実施例-6	I	酸性水	<4	<3
実施例-7	M	酸性水	10	30
実施例-8	N	酸性水	10	20
実施例-9	A	酸性水	<4	10
実施例-10	B	酸性水	<4	10
実施例-11	C	酸性水	<4	8
比較例-5	J	酸性水	60000	3000
比較例-6	K L		<4	200000
比較例-7			<4	60000
比較例-8	洗浄前		900000	700000

(5)

特開平7-324198

8

【0031】(実施例-12) 実施例-2で用いた洗浄液に、アルキルベンゼンスルホン酸アンモニウム塩を0.1重量%添加したものを用いて、同様の洗浄を行ったところ、残留金属量については実施例-2の場合と全く同様であり、ウエハ表面のマイクロラフネスが減少した。

【0032】

【発明の効果】本発明の電解イオン水は、フッ酸もしくはフッ化アンモニウムの効果により金属汚染に対して非常に良好な洗浄力を発揮するため、電気特性の劣化を引き起こすことがない。また、安全でかつ、廃水処理コストも大幅に低減できるため、高集積回路の工業生産上利するところ大である。